

PCT/IB04/01346

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月17日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-113118  
[ST. 10/C]: [JP2003-113118]

出 願 人  
Applicant(s):

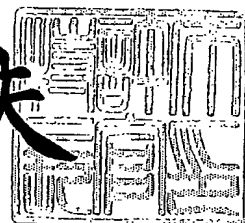
レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワ  
ール・エ・コンセイユ・ドウ・スールベイル・ス・プール・  
レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジ  
ョルジュ・クロード  
株式会社東芝

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3020492

【書類名】 特許願

【整理番号】 B0002P1038

【提出日】 平成15年 4月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/00

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台1-9-25

【氏名】 クリスチャン・デュサラ

【発明者】

【住所又は居所】 フランス国、75012 パリ、リュ・ミシェル・キャ  
ッスル 12

【氏名】 ジャンマルク・ジラルド

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東平塚586-2

【氏名】 木村 孝子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研  
究開発センター内

【氏名】 玉置 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研  
究開発センター内

【氏名】 佐藤 裕輔

## 【特許出願人】

【識別番号】 591036572

【氏名又は名称】 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレク  
トワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・  
プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・  
プロセデ・ジョルジュ・クロード

【国籍】 フランス

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

## 【代理人】

【識別番号】 100058479

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808974

【包括委任状番号】 9705037

【プルーフの要否】 要

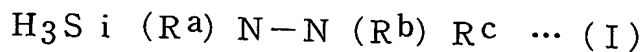
【書類名】 明細書

【発明の名称】 気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの基板を収容する反応チャンバ内にトリシリルアミンガスおよびシリルヒドラジンガスからなる群の中から選ばれる少なくとも1種の前駆体ガスとヒドラジンガスを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを特徴とする気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法。

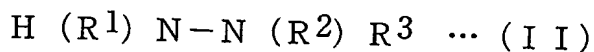
【請求項2】 前記シリルヒドラジンが、下記式 (I) :



(ここで、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ および $\text{R}^c$ は、それぞれ独立に、シリル基、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す) で示されることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

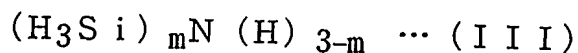
【請求項3】 前記前駆体ガスがシリルヒドラジンガスであり、合成チャンバ内でシリルアミンガスと第2のヒドラジンガスを反応させ、得られたシリルヒドラジンを含む反応混合物を該合成チャンバから前記反応チャンバ内に導入することにより前記シリルヒドラジンを前記反応チャンバ内に供給することを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記反応チャンバ内に供給されるヒドラジンが、下記式 (I I) :



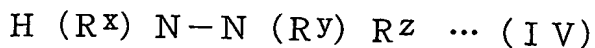
(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す) で示されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】 前記シリルアミンが、下記式 (I I I) :



(ここで、 $m$ は、1～3の整数) で示される請求項3または4に記載の製造方法。

【請求項6】 前記第2のヒドラジンが、下記式 (I V) :



(ここで、 $\text{R}^{\text{x}}$ 、 $\text{R}^{\text{y}}$ および $\text{R}^{\text{z}}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す)で示されることを特徴とする請求項3ないし5のいずれか1項に記載の製造方法。

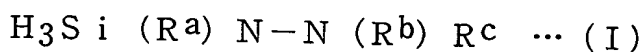
【請求項7】 前記前駆体ガスと前記ヒドラジンガスとの反応温度を $300^{\circ}\text{C}$ ～ $700^{\circ}\text{C}$ に設定することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項8】 前記反応チャンバ内を $0.1\text{ Torr}$ ～ $1000\text{ Torr}$ の圧力に設定することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】 前記反応チャンバ内に不活性希釈ガスをも供給することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】 少なくとも1つの基板を収容する反応チャンバ内にシリルヒドラジンガスを供給し、該シリルヒドラジンガスを分解させることにより、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを特徴とする気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法。

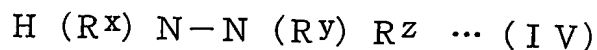
【請求項11】 前記シリルヒドラジンが、下記式(I)：



(ここで、 $\text{R}^{\text{a}}$ 、 $\text{R}^{\text{b}}$ および $\text{R}^{\text{c}}$ は、それぞれ独立に、シリル基、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す)で示されることを特徴とする請求項10に記載の製造方法。

【請求項12】 合成チャンバ内でシリルアミンガスとヒドラジンガスを反応させ、得られたシリルヒドラジンを含む反応混合物を該合成チャンバから前記反応チャンバ内に導入することにより前記シリルヒドラジンを前記反応チャンバ内に供給することを特徴とする請求項10または11に記載の製造方法。

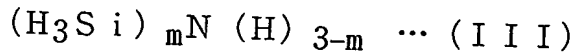
【請求項13】 前記ヒドラジンが、下記式(IV)：



(ここで、 $\text{R}^{\text{x}}$ 、 $\text{R}^{\text{y}}$ および $\text{R}^{\text{z}}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す)で示されることを特徴とする請求項12に記載の

製造方法。

【請求項 14】 前記シリルアミンが、下記式 (III) :



(ここで、 $m$ は、1～3の整数) で示される請求項 12 または 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】 前記シリルヒドラジンガスの分解を  $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$  の温度で行うことを特徴とする請求項 10 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 16】 前記反応チャンバ内を  $0.1 \text{ Torr} \sim 1000 \text{ Torr}$  の圧力に設定することを特徴とする請求項 10 ないし 15 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 17】 前記反応チャンバ内に不活性希釈ガスをも供給することを特徴とする請求項 10 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン窒化物膜の製造方法に係り、特に、化学気相成長 (CVD) 法等の気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコン窒化物膜は、優れたバリヤー特性、耐酸化特性等を有するので、マイクロ電子デバイスを製造するに際し、例えば、エッチストップ層、バリヤー層、ゲート絶縁層、酸化物／窒化物スタック等に使用されている。

【0003】

シリコン窒化物膜を形成するために現在主として採用されている方法は、プラズマエンハンスド CVD (PECVD) 法と低圧 CVD (LPCVD) 法である。

【0004】

PECVD 法は、通常、シリコン源 (通常、シラン) と窒素源 (通常、アンモ

ニア、最近では、窒素) とを一对の平行平板電極間に導入し、低温 (ほぼ 300℃)、低圧 (0.001 Torr ~ 5 Torr) の下で、両電極間に高周波エネルギーを印加してシリコン源と窒素源からプラズマを発生させるものである。発生したプラズマ中の活性シリコン種と活性窒素種が相互に反応してシリコン窒化物膜を生成する。PECVD法によりこのように得られるシリコン窒化物膜は、通常、化学量論的組成を持たず、しかも水素リッチなものである。したがって、このシリコン窒化物膜は、膜密度が低いものとなり、また段差被覆性も劣り、エッチ速度が速く、熱安定性に劣る。

#### 【0005】

LPCVD法は、低圧 (0.1 ~ 2 Torr) と高温 (800 ~ 900℃) を使用するものであり、PECVD法により生成するシリコン窒化物膜に比べて品質の優れたシリコン窒化物膜が得られる。一般に、LPCVD法では、現在、ジクロロシランとアンモニアガスを反応させてシリコン窒化物を得ている。しかしながら、このLPCVD法では、ジクロロシランとアンモニアガスとの反応により塩化アンモニウムが副生し、この塩化アンモニウムが反応装置の排気ライン内に蓄積し、これを閉塞し、また、ウエハ上にも堆積するという問題がある。また、現行のLPCVD法では、シリコン窒化物膜の成長速度が遅く、またサーマル・バジェット (thermal budget) が高くなる。このシリコン窒化物膜の製造にかかるサーマル・バジェットを低減するために、最近、シリコン窒化物の前駆体としてヘキサクロロジシランを用い、これをアンモニアと反応させてシリコン窒化物膜を製造する方法が開発されている。しかしながら、この方法では、ヘキサクロロジシラン中の塩素量が多いため、上記の問題がより一層悪化する。さらに、この方法では、シリコン含有粒子が発生し、これが排気ラインの寿命を大幅に減少させる。また、この方法において、反応温度を例えば 600℃ に設定すれば、品質に優れ、段差被覆率の良好なシリコン窒化物膜が良好な成長速度で、しかも低い塩素含有率で得られるが、反応温度を 550℃ 以下に設定すると、これら特性が大幅に減少する。

#### 【0006】

これらの問題を解決しようとして、シリコン窒化物の前駆体として、炭素を含



有する揮発性シラザン、アジドシラザンまたはアミノシランを用いることが提案されている（例えば、非特許文献1および2を参照）。しかし、このシリコン窒化物の前駆体を単独で、またはアンモニアとともに使用すると、生成するシリコン窒化物膜中にSiCおよび／または多量の炭素が取り込まれてしまう。

【0007】

【非特許文献1】

Grow et al., Mater. Lett. 23, 187, 1995

【0008】

【非特許文献2】

Levy et al., J. Mater. Res., 11, 1483, 1996

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、しかも炭素系汚染質を生成膜内に有意に混入させずに、より優れた膜特性を有するシリコン窒化物膜を比較的低温でも製造することができる気相成長によるシリコン窒化物膜の製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の側面によれば、少なくとも1つの基板を収容する反応チャンバ内にトリシリルアミンガスおよびシリルヒドラジンガスからなる群の中から選ばれる少なくとも1種の前駆体ガスとヒドラジンガスを供給することにより両ガスを反応させ、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを特徴とする気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法が提供される。

【0011】

また、本発明の第2の側面によれば、少なくとも1つの基板を収容する反応チャンバ内にシリルヒドラジンガスを供給し、該シリルヒドラジンガスを分解させることにより、該少なくとも1つの基板上にシリコン窒化物膜を形成することを特徴とする気相成長法によるシリコン窒化物膜の製造方法が提供される。

【0012】

## 【発明の実施の形態】

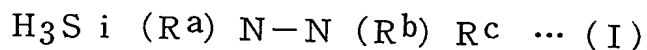
以下、本発明をより詳しく説明する。

## 【0013】

本発明は、CVD法等の気相成長法によりシリコン窒化物膜を基板上に形成する方法に関し、シリコン窒化物の前駆体としてトリシリルアミン ( $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ ) および／またはシリルヒドラジンを用いるものである。これら前駆体は、ヒドラジンとの気相反応により、シリコン窒化物膜を生成する。これら前駆体のうち、シリルヒドラジンは、単独でも、熱分解によりシリコン窒化物膜を生成し得る。

## 【0014】

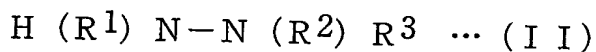
本発明で使用されるシリルヒドラジンには、下記式 (I) :



(ここで、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ および $\text{R}^c$ は、それぞれ独立に、シリル基、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す) で示されるシリルヒドラジンが含まれる。

## 【0015】

また、上記前駆体と反応させるヒドラジンには、下記式 (II) :



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す) で示されるヒドラジンが含まれる。

## 【0016】

まず、上記前駆体ガスをヒドラジンガスと反応させてシリコン窒化物膜を製造する方法 (CVD法) を説明する。この場合、少なくとも1つの基板 (特に、シリコン基板等の半導体基板) を収容した反応チャンバ内に、前駆体ガスとヒドラジンガス、および必要により不活性希釈ガスを供給し、前駆体ガスとヒドラジンガスを反応させて基板上にシリコン窒化物膜を生成させる。

## 【0017】

前駆体ガスとヒドラジンガスの反応に際しては、反応チャンバ内を0.1 Torrから1000 Torrまでの圧力下に維持することができる。反応チャンバ

内は、0.1 Torr から 10 Torr の圧力下に維持することが好ましい。

【0018】

前駆体ガスとヒドラジンガスの反応は、一般に、1000℃以下の温度（CVD 反応温度）で行うことができる。しかしながら、300℃未満の温度では、シリコン窒化物はほとんど生成しない。従って、前駆体ガスとヒドラジンガスの反応は、一般に、300℃～1000℃の温度で行うことができる。ここで、前駆体とヒドラジンは、400℃～700℃という低温であっても、十分に高い成長速度（成膜速度）をもってシリコン窒化物を生成することができる。また、CVD 反応温度が300℃～500℃であれば、例えばアスペクト比が10の開口に対してはほぼ0.8以上の段差被覆率が達成できる。段差被覆率は、段差部での最小膜厚を平坦部における膜厚で除した値として定義することができる。なお、CVD 反応温度は、通常、シリコン窒化物が形成される基板、もしくは基板近傍の温度である。

【0019】

ヒドラジンガスと前駆体ガスは、通常、100以下のヒドラジン／前駆体流量比で反応チャンバ内に供給することができる。このヒドラジン／前駆体流量比が、100を超えても、シリコン窒化物を生成させることができるが、一般に、100を超えるヒドラジン／前駆体流量比は、経済的でない。ヒドラジン／前駆体流量比は、1～80であることが好ましい。

【0020】

また、反応チャンバに必要により導入する不活性希釈ガスとしては、不活性ガス（アルゴンのような希ガス類、あるいは窒素等）を用いることができる。

【0021】

本発明で使用する前駆体およびヒドラジンは、塩素を含有しないので、それらの反応に際し、従来問題となっていた塩化アンモニウムを副生させない。また、使用するシリルヒドラジンおよび／またはヒドラジンには、炭素を含有するものも含まれ得るが、その場合でも、生成するシリコン窒化物中の炭素濃度は、比較的低いことが確認されている。

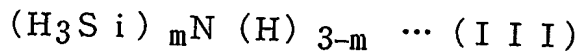
【0022】

次に、シリルヒドラジンを単独で用いてその熱分解によりシリコン窒化物膜を製造する方法を説明する。この場合、反応チャンバ内にシリルヒドラジンガスを必要に応じて不活性希釈ガスとともに導入し、シリルヒドラジンの熱分解反応によりシリコン窒化物膜を生成させる。反応チャンバ内は、上記CVD法における場合と同様に、0.1 Torrから1000 Torrまでの圧力下に維持することができる。反応チャンバ内は、0.1 Torrから10 Torrの圧力下に維持することが好ましい。

### 【0023】

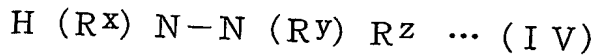
シリルヒドラジンガスの分解反応は、上記CVD法における場合と同様に、一般に、300℃～1000℃の温度で行うことができる。ここで、シリルヒドラジンは、400℃～700℃という低温であっても、分解により、十分に高い成長速度（成膜速度）をもってシリコン窒化物を生成することができる。また、分解反応温度が300℃～500℃であれば、高い段差被覆率が達成できる

ところで、上記CVD法および熱分解法のいずれにおいても、シリルヒドラジンガスは、予め準備され、密閉容器等に収容された状態のものを使用することができるが、現場で合成し、その合成されたシリルヒドラジンガスを含む反応混合物ガスを反応チャンバ内に導入することもできる。シリルヒドラジンガスを現場で合成するためには、合成チャンバ内に、シリルアミンガスとヒドラジンガスを導入する。その際、これら反応ガスとともに、上記反応チャンバ内に導入する不活性希釈ガスのような不活性希釈ガスを合成チャンバ内に導入することができる。シリルアミンガスとヒドラジンガスを合成チャンバに導入する際、合成チャンバ内圧力を0.1～1000 Torrの圧力に維持し、ヒドラジンガス／シリルアミンガス流量比を10～1000とし、室温～500℃の温度で両ガスを反応させることができる。この反応により、シリルヒドラジンが生成する。得られたシリルヒドラジンを含む合成チャンバ内の反応混合物ガスを、圧力調整器で圧力を調整して上記反応チャンバに導入することができる。使用するシリルアミンには、下記式（III）：



（ここで、 $m$ は、1～3の整数）で示されるシリルアミンが含まれる。また、合

成チャンバに導入するヒドラジンには、下記式 (I V) :



(ここで、 $R^x$ 、 $R^y$ および $R^z$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す) で示されるヒドラジンが含まれる。

#### 【0024】

例えば、式 (I I I) で示されるシリルアミンと式 (I V) で示されるヒドラジンとの反応により、式 (I) で示されるシリルヒドラジンが生成し得る。

#### 【0025】

図1は、本発明のシリコン窒化物膜の製造方法を実施するために好適なCVD法によるシリコン窒化物膜の製造装置の一例を示すブロック図である。図1に示す装置は、予め準備された前駆体ガスの供給源を使用する。

#### 【0026】

図1に示す製造装置10は、反応チャンバ11、前駆体ガスの供給源12、ヒドラジンガスの供給源13、および必要により導入される不活性希釈ガスの供給源14を備える。

#### 【0027】

反応チャンバ11内には、サセプタ111が設けられ、その上にシリコン基板等の半導体基板112が載置されている(図1に示す装置は枚葉式であるため、サセプタ111上に載置された半導体基板の数は1枚である)。サセプタ111内には半導体基板112を所定のCVD反応温度に加熱するための加熱器113が設けられている。バッチ式装置の場合、反応チャンバ内に収容される半導体基板の数は、数枚~250枚である。バッチ式装置においては、加熱器は、枚葉式装置の加熱器と異なる構成のものであってもよい。

#### 【0028】

前駆体ガス供給源12は、前駆体を液化して収容する密閉容器からなる。前駆体ガスは、その供給源12から、前駆体ガス供給ラインL1を通して、反応チャンバ11内に導入される。ラインL1には、前駆体ガス供給源12用の開閉弁V1とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラMFC1が設けられている。前駆体ガスは、マスフローコントローラMFC1により所定の流量に調

整されて反応チャンバ11内に導入される。

#### 【0029】

ヒドラジンガス供給源13は、ヒドラジンを液化して収容する密閉容器からなる。ヒドラジンガスは、その供給源13から、ヒドラジンガス供給ラインL2を通して、反応チャンバ11内に導入される。ラインL2には、開閉弁V2とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラMFC2が設けられている。ヒドラジンガスは、マスフローコントローラMFC2により所定の流量に調整されて反応チャンバ11内に導入される。

#### 【0030】

不活性希釈ガスの供給源14は、不活性希釈ガスを収容する密閉容器からなる。不活性希釈ガスは、必要に応じて、その供給源14から、不活性希釈ガス供給ラインL3を介して反応チャンバ11内に導入される。不活性希釈ガス供給ラインL3は、図1に示すように、前駆体ガス供給ラインL1に合流させることにより、前駆体ガスとともに不活性希釈ガスを反応チャンバ11内に導入することができる。ラインL3には、開閉弁V3とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラMFC3が設けられている。不活性ガスは、マスフローコントローラMFC3により所定の流量に調整されて反応チャンバ11内に導入される。

#### 【0031】

反応チャンバ11の出口は、ラインL4により廃ガス処理装置15に接続されている。廃ガス処理装置15は、副生成物および未反応物質等を除去するものであって、この廃ガス処理装置15により清浄化されたガスが系外に排出される。ラインL4には、圧力センサーPG、圧力調整器、例えばバタフライ弁BV1、および真空ポンプPMが接続されている。反応チャンバ11への各ガスの導入はそれぞれのマスフローコントローラにより行われ、反応チャンバ11内の圧力は、圧力センサーPGによりモニターされ、バタフライ弁BV1の開閉制御とポンプPMの駆動により、所定の圧力値に設定される。

#### 【0032】

なお、シリルヒドラジンガスの熱分解によりシリコン窒化物膜を製造する場合には、ヒドラジンの供給系（供給源13および供給ラインL2、並びに開閉弁V

2 およびマスフローコントローラMFC 2) は用いる必要がないか、設ける必要がない。

### 【0033】

図2は、シリルヒドラジンの現場生成設備を有するシリコン窒化物膜の製造装置の一例を示すブロック図である。図2において、図1に示す要素と同様の要素には、同じ符号が付されており、その詳細な記述は省略する。

### 【0034】

図2に示す製造装置20は、図1に示すものと同様の反応チャンバ11に加えて、シリルヒドラジンが現場で合成される合成チャンバ21を有する。この合成チャンバ21の周りには、合成チャンバ21内の温度を所定の反応温度に加熱するための加熱器211が設けられている。

### 【0035】

図2に示す製造装置20は、図1に示す前駆体ガス供給源12を備えるのではなく、ヒドラジンと反応してシリルヒドラジンを生成するシリルアミンの供給源22を備える。シリルアミン供給源22は、シリルアミンを液状で収容する密閉容器からなる。シリルアミンガスは、その供給源22から、供給ラインL21を通過して、合成チャンバ21内に導入される。ラインL21には、開閉弁V21とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラMFC 21が設けられている。シリルアミンガスは、マスフローコントローラMFC 21により所定の流量に調整されて合成チャンバ21内に導入される。

### 【0036】

ヒドラジンガス供給源13には、反応チャンバ11への供給ラインL2に加えて、合成チャンバ21への供給ラインL22がさらに設けられている。この供給ラインL22には、開閉弁V22とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラMFC 22が設けられている。ヒドラジンガスは、マスフローコントローラMFC 22により所定の流量に調整されて合成チャンバ21内に導入される。

### 【0037】

不活性希釈ガス供給源14には、反応チャンバ11への供給ラインL3に加え

て、合成チャンバ21への供給ラインL23がさらに設けられている。この供給ラインL23には、開閉弁V23とその後流に流量調整器、例えばマスフローコントローラMFC23が設けられている。必要に応じて、不活性希釈ガスは、マスフローコントローラMFC23により所定の流量に調整されて合成チャンバ21内に導入される。なお、図2の装置では、ラインL3は、直接反応チャンバ11に接続されている。

#### 【0038】

合成チャンバ21の出口は、ラインL24により反応チャンバ11に接続されている。ラインL24には、圧力調整器、例えばバタフライ弁BV2が設けられている。合成チャンバ21で生成したシリルヒドラジンガスを含む反応混合物ガスは、合成チャンバ21内の圧力がバタフライ弁BV2により反応チャンバ11への導入に適切に調整されて反応チャンバ11内に導入される。

#### 【0039】

ところで、図1に示すシリコン窒化物膜の製造装置では、前駆体ガスは、前駆体ガスを液状で収容する前駆体ガス供給源12から気相部を取り出し、弁V1の開放とマスフローコントローラMFC1の調節により、ラインL1を介して反応チャンバ11に導入するものであるが、バブラーまたは気化器を用いて前駆体ガスをラインL1から反応チャンバ11に導入することもできる。図3は、バブラーを用いた前駆体ガスの供給システムを示す。この供給システムは、図1に示す製造装置における前駆体ガス供給源12と弁V1の代わりに用いるものであって、液状で前駆体ガス31を収容する前駆体ガス供給源32を備える。この前駆体ガス供給源32には、上記と同様の不活性ガスの供給源33からの不活性ガスを前駆体ガス供給源32に収容された液状前駆体ガス31内に吹き込むように導入するためのラインL31が挿入されている。ラインL31には、開閉弁V31が設けられている。また、前駆体ガス供給源32には、図1に示す製造装置におけるラインL1が、その液状前駆体ガス31の液面上方にまで挿入されている。ラインL1には、開閉弁V32が設けられている。不活性ガスの吹込みにより不活性ガスに同伴された前駆体は、マスフローコントローラMFC1で流量調節を行いながらラインL1を介して図1に示す反応チャンバ11に導入される。



## 【0040】

図4は、気化器を用いた前駆体ガスの供給システムを示す。この供給システムは、図1に示す製造装置における前駆体ガス供給源12とマスフローコントローラMFC1の代わりに用いるものであって、液状で前駆体ガス41を収容する前駆体ガス供給源42を備える。この前駆体ガス供給源42には、上記と同様の不活性ガスの供給源43からの不活性ガスにより液状前駆体ガス31の液面を押圧するように不活性ガスを導入するためのラインL41が設けられている。ラインL41には、開閉弁V41が設けられている。また、前駆体ガス供給源42には、図1に示す製造装置におけるラインL1が、その液状前駆体ガス41の内部にまで挿入されている。このラインL1には、開閉弁V42、その後流側に液体マスフローコントローラLMFC41およびその後流側に気化器44が設けられている。不活性ガス供給源43からの不活性ガスの導入により押圧された液状前駆体41はラインL1を介し、液体マスフローコントローラLMFC41により流量を調整されて気化器44に導入される。この気化器44において、液状前駆体が気化され、図1における反応チャンバ11に導入される。なお、気化器44における液状前駆体の気化を促進するために、不活性ガス供給源45からラインL42を介して、不活性ガスを気化器44に導入することもできる。ラインL42には、不活性ガス供給源45からの不活性ガスの流量を調整するための例えばマスフローコントローラMFC42およびその後流側に開閉弁V43が設けられている。

## 【0041】

## 【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## 【0042】

## 実施例1

本実施例では、図1に示す構成の製造装置を用いた。シリコン基板を収容した反応チャンバ内に、TSAガスを0.5 s c c mまたは4 s c c mの供給流量で、1,1-ジメチルヒドラジン(UDMH)ガスを40 s c c mの供給流量で導

入し、反応チャンバ内圧力を 1 Torr に維持し、種々の CVD 反応温度 (T) 下にシリコン基板上にシリコン窒化物膜を生成させた。このときのシリコン窒化物の堆積 (成長) 速度を測定し、反応温度 (T; 単位ケルビン) の逆数を 100 0 倍したものの対数値に対してプロットした。結果を図 5 に示す。図 5 において、線 a は、TSA ガスを 0.5 sccm で供給した場合 (UDMH/TSA 供給流量比 80) の結果であり、線 b は、TSA ガスを 4 sccm で供給した場合 (UDMH/TSA 供給流量比 10) の結果である。

#### 【0043】

図 5 に示す結果からわかるように、シリコン窒化物膜の成長速度は、UDMH/TSA 供給流量比が小さいほうが高く、また反応温度が高いほど高い。しかしながら、480℃という低温でも、シリコン窒化物膜の成長速度は、実用上十分に高い。

#### 【0044】

得られたシリコン窒化物膜の組成をオージェ元素分析と偏光解析法により測定したところ、Si 0.8-0.9N であった。また、UDMH/TSA 供給流量比が 80 の場合に得たシリコン窒化物膜の炭素含有率は、わずか 3 重量% であった。さらに、各シリコン窒化物膜の 0.25% フッ化水素水によるエッチング速度を測定したところ、いずれも、30~50 Å/分であり、PECVD 法によるシリコン窒化物膜のエッチング速度に比べてかなり低いものであった。

#### 【0045】

ところで、本実施例において、反応チャンバ内の反応混合物ガスをフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 法で分析したところ、UDMH/TSA 供給流量比がいずれの場合であっても、TSA の 2 つの主ピーク (約 947 cm<sup>-1</sup> におけるピーク (SiN 結合に帰属) と約 2172 cm<sup>-1</sup> におけるピーク (SiH 結合に帰属) の強度比 (I(947)/I(2172)) が変化することが確認され (図 6)、また SiH 結合に帰属されるピークが 2172 cm<sup>-1</sup> から 2163 cm<sup>-1</sup> にシフトしたことが確認された。これらの事実は、450℃以上の温度 (図 6 参照) において、TSA と UDMH との反応により、ジシリルジメチルヒドラジン: (SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が生成していることを裏付けている。このことは

、本実施例におけるシリコン窒化物膜の生成事実を勘案すると、とりもなおさず、(i) 前駆体としてシリルヒドラジンを使用できること、(ii) シリルアミンとヒドラジンを反応させることによってシリルヒドラジンを生成させ得ること、(iii) シリルアミンとヒドラジンとの反応により生成するシリルヒドラジンを含む反応混合物ガスを用いてシリコン窒化物を生成させ得ることを示すものであるといえる。

#### 【0046】

##### 実施例 2

図 1 に示す構成の製造装置を用い、アスペクト比（深さ／径）が 10 のトレンチ（径：0.6  $\mu\text{m}$ ）を形成したシリコン基板を収容する反応チャンバ内に、UDMH を 40 sccm の流量で、TSA ガスを 4 sccm の流量で導入し、反応チャンバ内圧力を 1 Torr に設定し、反応温度を種々変化させてシリコン窒化物膜を形成した。種々の反応温度で得られたシリコン窒化物膜の段差被覆率を SEM 観察により測定した。結果を図 7 に示す。

#### 【0047】

図 7 に示す結果から、反応温度を 500℃ に設定することにより、得られるシリコン窒化物膜の段差被覆率がほぼ 0.8 まで向上することがわかるばかりでなく、反応温度をより低く設定することにより段差被覆率がより一層向上することが予期される。

#### 【0048】

以上、本発明を種々の実施の形態、実施例をもって説明したが、本発明はそれらに限定されるものではない。上記種々の実施の形態は、組み合わせることができる。

#### 【0049】

##### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の方法によれば、塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、しかも炭素系汚染質を生成膜内に有意に混入させずに、より優れた膜特性を有するシリコン窒化物膜を比較的低温でも製造することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 シリコン窒化物膜の製造装置の一例を示すブロック図。
- 【図 2】 シリコン窒化物膜の製造装置の他の例を示すブロック図。
- 【図 3】 バブラーを用いた前駆体ガスの供給システムを示すブロック図。
- 【図 4】 気化器を用いた前駆体ガスの供給システムを示すブロック図。
- 【図 5】 CVD 反応温度とシリコン窒化物膜の成長速度の関係を示すグラフ。
- 【図 6】 T S A の 2 つの主ピークの強度比と反応温度との関係を示すグラフ。
- 【図 7】 CVD 反応温度とシリコン窒化物膜の段差被覆率との関係を示すグラフ。

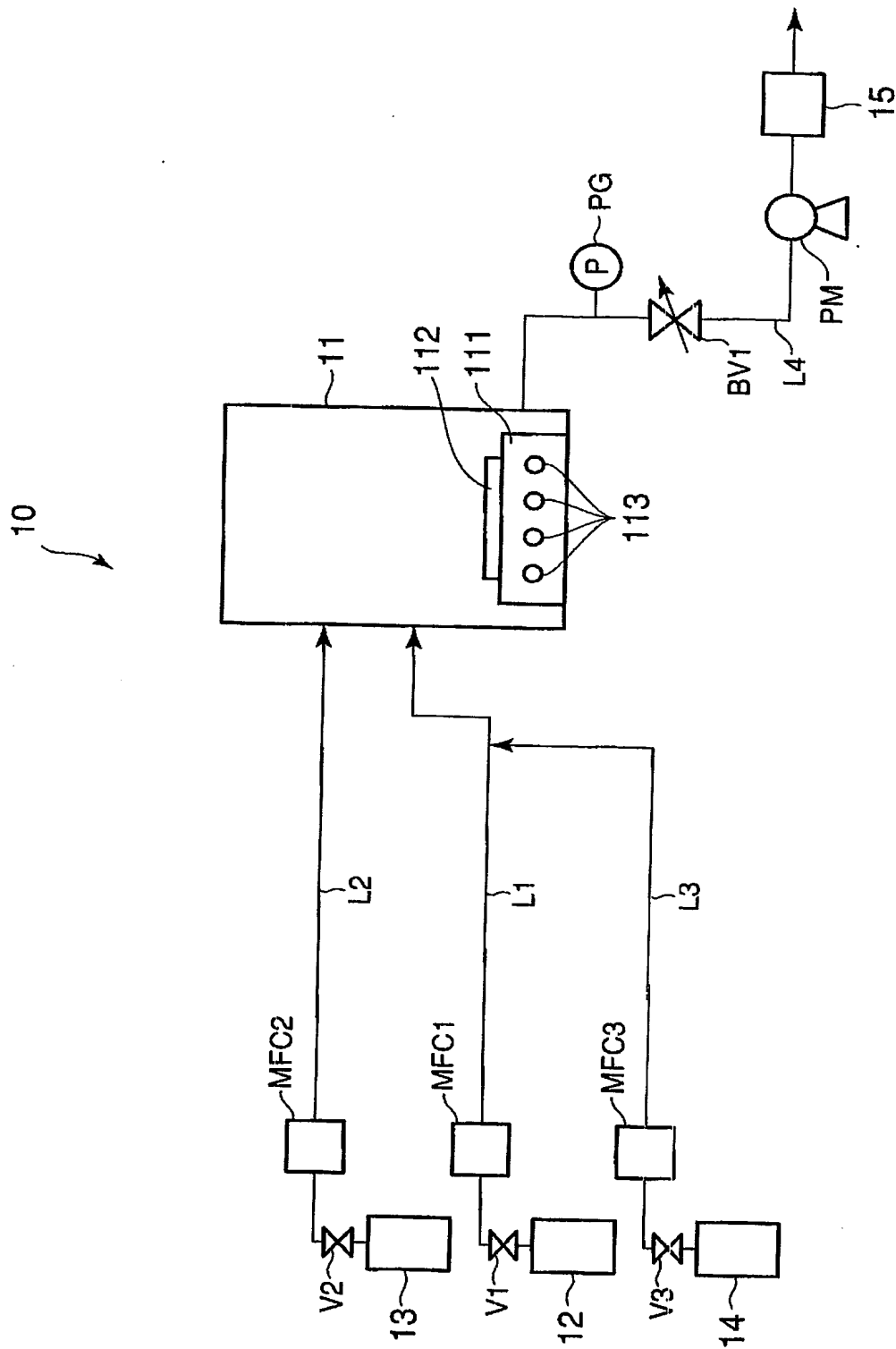
【符号の説明】

10, 20…シリコン窒化物膜の製造装置、11…反応チャンバ、12…前駆体ガス供給源、13…ヒドラジンガス供給源、14…不活性希釈ガス供給源、15…廃ガス処理装置、21…シリルヒドラジンの合成チャンバ、22…シリルアミンガス供給源、111…サセプタ、112…基板、113, 211…加熱器、L1～L4, L21～L24…ガス供給ライン、V1～V3, V21～V23…開閉弁、PG…圧力センサー、MFC1～MFC3, MFC21～MFC23…マスフローコントローラ、BV1, BV2…バタフライ弁、PM…真空ポンプ

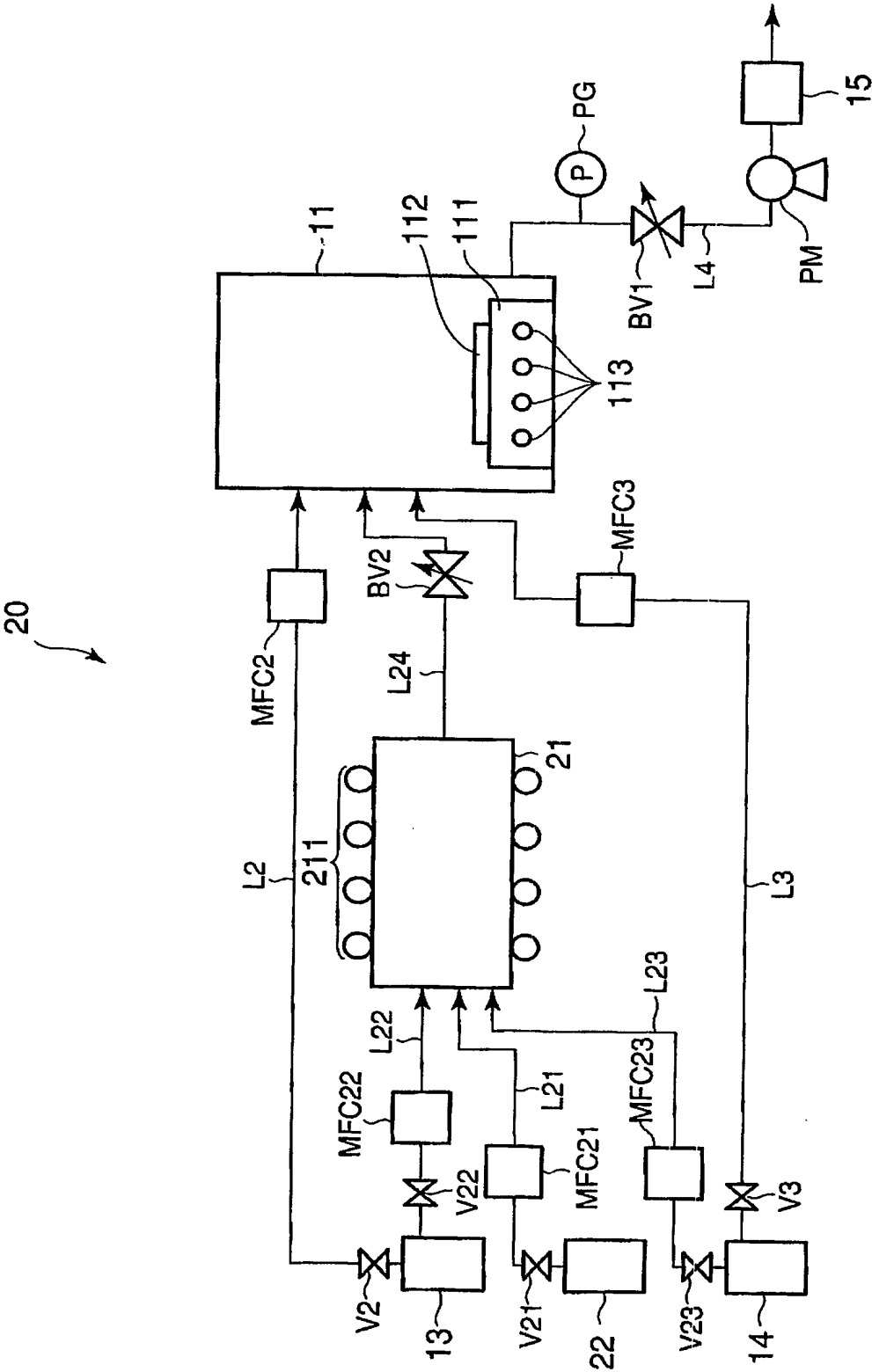
【書類名】

図面

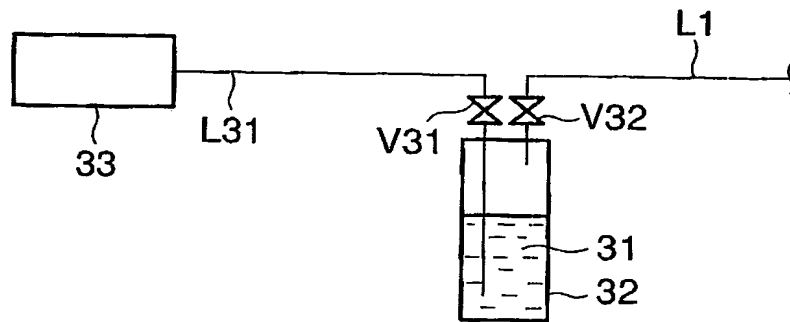
【図 1】



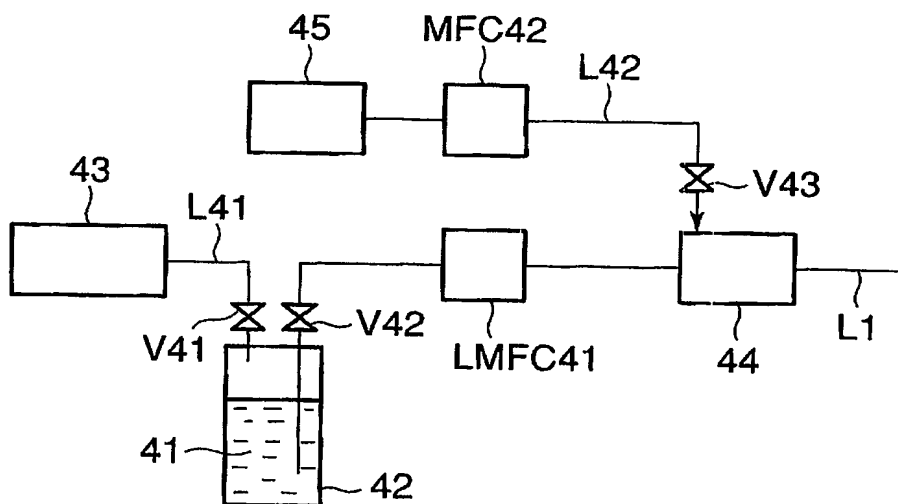
【図 2】



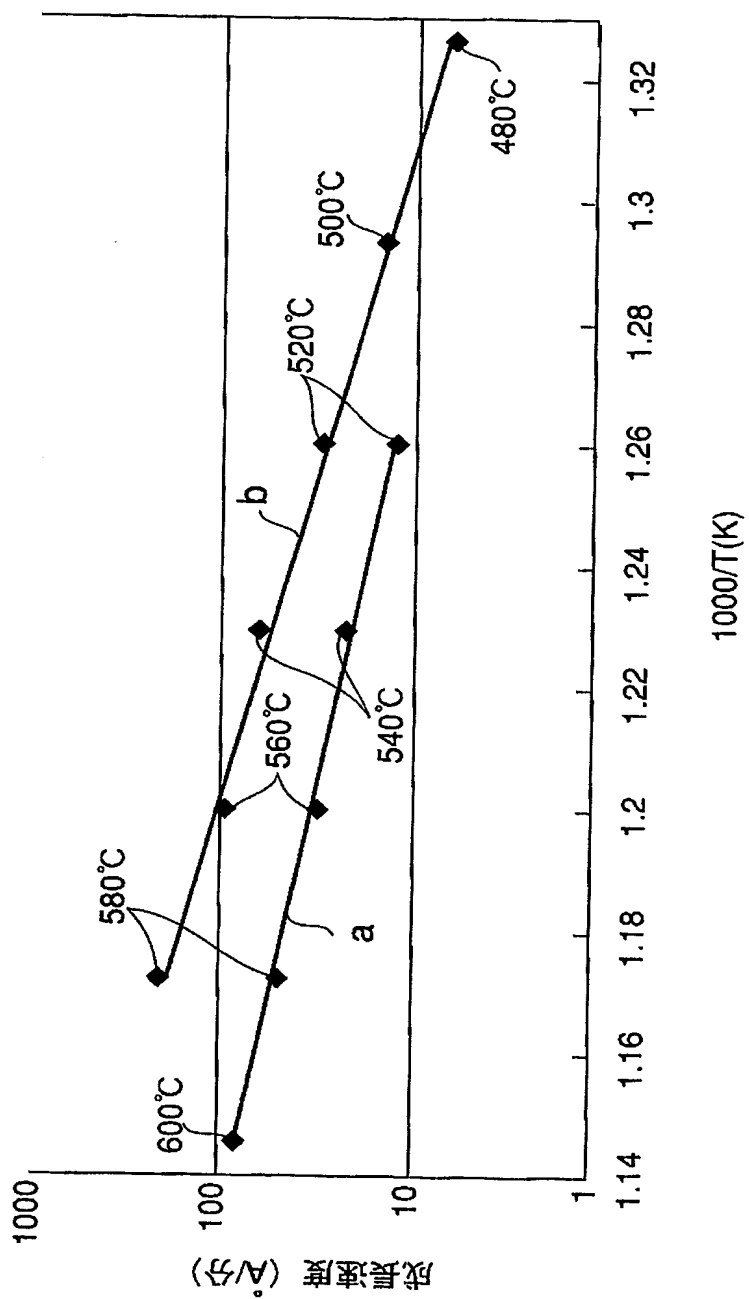
【図 3】



【図 4】

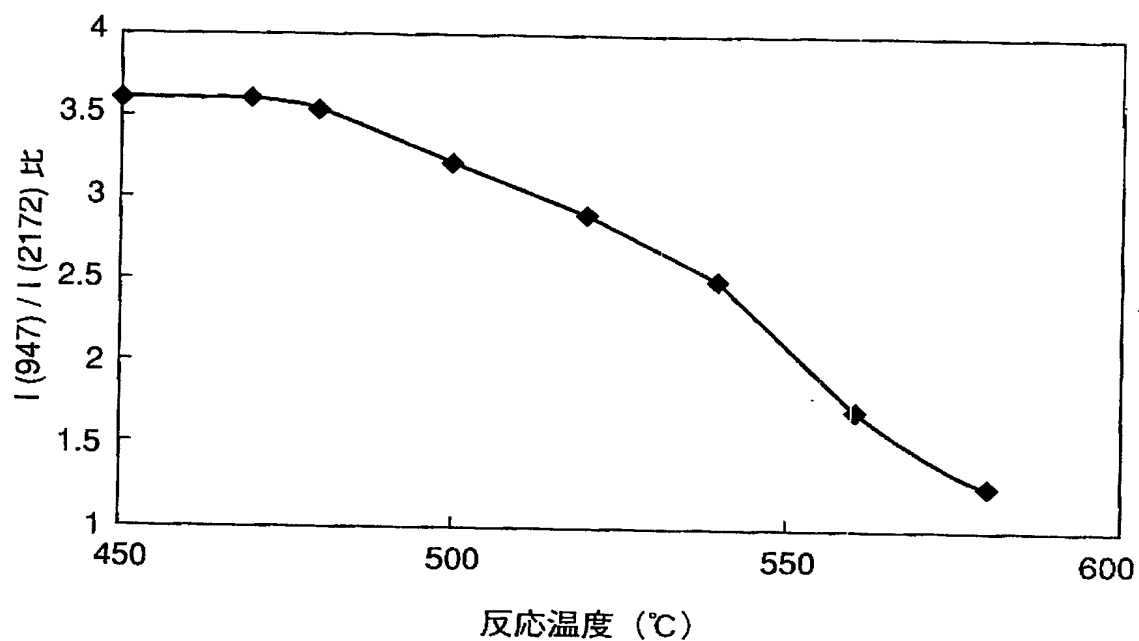


【図 5】

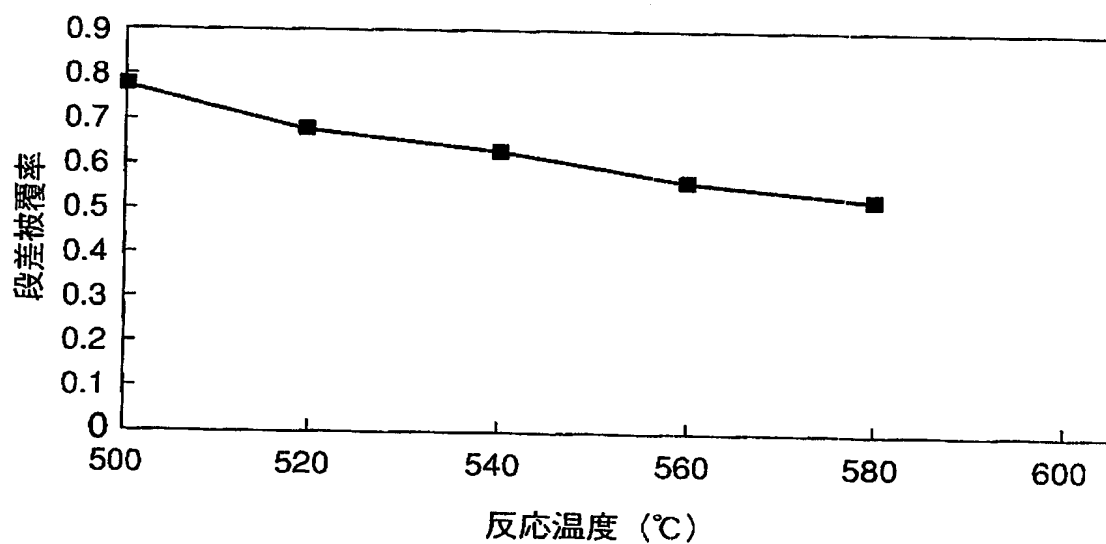




【図 6】



【図 7】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】塩化アンモニウムの生成を伴うことなく、しかも炭素系汚染質を生成膜内に有意に混入させずに、より優れた膜特性を有するシリコン窒化物膜を比較的低温でも製造することができる方法を提供する。

【解決手段】少なくとも1つの基板(112)を収容する反応チャンバ(11)内にトリシリルアミンガスおよびシリルヒドラジンガスからなる群の中から選ばれる少なくとも1種の前駆体ガスとヒドラジンガスを供給することにより両ガスを気相反応させ、基板上にシリコン窒化物膜を形成する。シリルヒドラジンガスは、単独でも、熱分解によりシリコン窒化物膜を生成し得る。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591036572]

1. 変更年月日 2003年 4月 1日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による抹消  
[統合先識別番号] 595179619  
住 所 フランス国、75321 パリ・セデクス 07、カイ・ドル  
セイ 75  
氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドウ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード

出願人履歴情報

識別番号 [595179619]

1. 変更年月日 2003年 4月 1日  
 [変更理由] 名称変更  
 住 所 フランス国 75321 パリ セデ 07 ケ ドルセー  
 75  
 氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテユード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード
  
2. 変更年月日 2003年 4月 1日  
 [変更理由] 識別番号の二重登録による統合  
 [統合元識別番号] 591036572  
 住 所 フランス国 75321 パリ セデ 07 ケ ドルセー  
 75  
 氏 名 レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテユード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 1 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝